

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 20 juin 2000 (20.06.00)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/EP99/07782	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> S 98/24
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 11 octobre 1999 (11.10.99)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 12 octobre 1998 (12.10.98)
<b>Déposant</b> WILMET, Vincent etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

09 mai 2000 (09.05.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Olivia RANAIVOJAONA

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>B01J 23/26, C07C 17/20, 17/21, 19/08</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/21660</b> (43) Date de publication internationale: <b>20 avril 2000 (20.04.00)</b>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/EP99/07782</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: <b>11 octobre 1999 (11.10.99)</b></p> <p>(30) Données relatives à la priorité: <b>9800732                      12 octobre 1998 (12.10.98)                      BE</b></p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).</b></p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>WILMET, Vincent [BE/BE]; Rue Cour Boisacq 81, B-1301 Wavre (BE). LEJEUNE, Georges [BE/BE]; Boulevard Edmond Machtiens 71 - BTE 16, B-1080 Bruxelles (BE).</b></p> <p>(74) Mandataires: <b>JACQUES, Philippe etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Département de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).</b></p>	<p>(81) Etats désignés: <b>AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: **HYDROFLUORINATION CATALYST AND METHOD**(54) Titre: **CATALYSEUR ET PROCÉDE D'HYDROFLUORATION**

(57) Abstract

The invention concerns a hydrofluorination catalyst based on a chromium oxide poor in ammonium salts.

(57) Abrégé

Catalyseur d'hydrofluorination à base d'un oxyde de chrome, pauvre en sels d'ammonium.

"Express Mail" mailing label  
number **EE617838364**  
Date of Deposit  
**-April 11, 2001-**  
I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Addressee" serving under 37CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to Box  
PCT, Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20531  
**-Carrie A. McPherson-**  
(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)  
**Carrie A. McPherson**  
(Signature of person mailing paper or fee)

INTERNATIONAL APPLICATION -with-  
Search Report

S-98/24

(5129\*47)

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

### Catalyseur et procédé d'hydrofluoration

La présente invention concerne un catalyseur d'hydrofluoration à base d'oxyde de chrome, utilisé notamment pour transformer des hydrocarbures halogénés sous l'action du fluorure d'hydrogène.

De très nombreux catalyseurs ont été décrits pour la réaction  
5 d'hydrofluoration d'hydrocarbures halogénés aliphatiques sous l'action du fluorure d'hydrogène. On a cité le plus souvent des oxydes ou des halogénures de chrome, d'aluminium, de titane, de nickel, d'étain, d'antimoine ou d'autres métaux, utilisés comme tels ou déposés sur un support tel que du charbon actif, du graphite ou de l'alumine.

10 Parmi les catalyseurs au chrome largement utilisés, on trouve principalement des fluorures de chrome, des oxyfluorures de chrome et des oxydes de chrome, principalement le sesquioxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Le brevet canadien CA 861572 décrit la synthèse et l'utilisation d'oxyde de chrome anhydre comme catalyseur dans des réactions d'hydrofluoration  
15 d'hydrocarbures chlorés ou bromés. Aucune information n'est toutefois donnée quant à la pureté du catalyseur obtenu selon les procédés de préparation décrits dans le brevet.

La demande de brevet WO 92/19576 décrit l'utilisation d'oxyde de chrome comme catalyseur d'hydrofluoration en présence de fluorure d'hydrogène ainsi  
20 que sa préparation par décomposition thermique de dichromate d'ammonium. La présence de traces de métaux alcalins, et plus particulièrement de potassium, nuit fortement à l'activité de ce catalyseur.

Il apparaît que l'activité de l'oxyde de chrome comme catalyseur d'hydrofluoration est variable notamment en fonction de son procédé de  
25 préparation, de sa surface spécifique, de son état de cristallinité, de l'étape d'oxydation du chrome ou de son caractère amorphe sans toutefois qu'une explication cohérente quant à son activité ne soit fournie.

La demanderesse a trouvé que l'activité catalytique d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome est fortement dépendante de la quantité de sels d'ammonium  
30 présente dans le catalyseur. Plus particulièrement, la demanderesse a trouvé que l'activité catalytique d'un tel catalyseur est inversement proportionnelle à la quantité de sels d'ammonium présents comme impureté dans le catalyseur.

la préparation d'alcane fluorés ne contenant pas d'atome de chlore sous l'action catalytique d'un oxyde de chrome pauvre en sels d'ammonium.

Plus particulièrement, l'invention a pour but de produire, sous l'action du catalyseur selon l'invention, du pentafluoroéthane par hydrofluoration du  
5 perchloroéthylène, du difluorométhane par hydrofluoration du dichlorométhane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par hydrofluoration du 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane et du 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane par hydrofluoration du trichloroéthylène.

La réaction d'hydrofluoration peut se faire en phase gazeuse ou en phase  
10 condensée. La phase gazeuse est préférée.

Généralement, le procédé selon la présente invention est mis en œuvre de manière continue.

Habituellement, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et l'hydrocarbure halogéné mis en œuvre est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou  
15 égal à 100. Avantageusement, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 3 et inférieur ou égal à 50. D'une manière préférée, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 4 et inférieur ou égal à 20.

La pression de réaction n'est pas critique. Habituellement une pression comprise entre 1 et 10 bar convient bien.

20 Généralement, la température de réaction est comprise entre la température ambiante et 600 °C. Avantageusement, la température de réaction est supérieure ou égale à 100 °C et inférieure ou égale à 500 °C. D'une manière préférée, la température de réaction est supérieure ou égale à 200 °C et inférieure ou égale à 450 °C.

25 En général, plus la température de réaction est élevée, plus le rapport molaire HF/hydrocarbure halogéné est élevé et plus le temps de contact est long, plus le taux de conversion des réactifs en hydrocarbures fluorés est élevé et plus le taux d'hydrofluoration est important. Les paramètres mentionnés ci-dessus peuvent être adaptés de façon à obtenir le produit désiré avec une grande  
30 sélectivité ainsi qu'un taux de transformation et un rendement élevés.

Avantageusement, les réactifs non transformés et les composés intermédiaires peuvent être recyclés dans le réacteur d'hydrofluoration pour augmenter la productivité en produit fluoré désiré.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout type  
35 de réacteur ou d'appareillage résistant à la pression, au fluorure d'hydrogène et au chlorure d'hydrogène et, dans le cas d'un procédé en continu, permettant de

- maintenir en permanence une composition sensiblement stable du mélange réactionnel. Le plus souvent, le procédé selon l'invention est réalisé en continu dans un réacteur phase gazeuse équipé d'un dispositif d'introduction des réactifs, en phase liquide ou gazeuse, et de soutirage d'un courant gazeux, par exemple
- 5 dans un réacteur tubulaire rempli d'un lit fixe de catalyseur.

Le temps de séjour optimal exprimé comme le rapport entre le débit total des réactifs (à température et pression de réaction) et le volume libre du réacteur peut varier en général de 5 secondes à 10 minutes.

Les exemples ci-après illustrent l'invention de manière non limitative.

- 10 Dans ces exemples, le taux de transformation de l'hydrocarbure halogéné est le rapport entre la quantité mise en œuvre diminuée de la quantité non convertie et la quantité mise en œuvre, multiplié par 100 ; la sélectivité en alcane fluoré ou chlorofluoré est le rapport entre la quantité de l'alcane fluoré ou chlorofluoré formé et la quantité qui aurait été formée si tout l'hydrocarbure halogéné
- 15 converti avait généré de l'alcane fluoré ou chlorofluoré; la sélectivité globale est la somme de la sélectivité de tous les produits intermédiaires valorisables en alcane fluoré ou chlorofluoré désiré ; le rendement en alcane fluoré ou chlorofluoré est le produit du taux de transformation par la sélectivité en cet alcane fluoré ou chlorofluoré.

- 20 Exemples 1-10

- Dans un autoclave cylindrique de 15 mm de diamètre intérieur, on a introduit 20 cm<sup>3</sup> d'oxyde de chrome massif renfermant une teneur variable en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et un mélange fluorure d'hydrogène/-perchloroéthylène (PER) dans un rapport molaire de 10 mol/mol. La pression de réaction a été maintenue à 1 bar
- 25 et la température à 350 °C. Le temps de séjour était de 12,5 secondes. Le produit principal obtenu est le 1,1,1,2,2-pentafluoroéthane (HFC-125).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

N° Essai	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (%)	Taux de transfor- mation du PER (%)	Rendement en HFC-125 (% mol)	Sélectivité Globale (% mol)
1	0,27	43	12	73
2	0,17	63	30	79
3	0,11	69	34	81
4	0,07	85	47	80
5	0,05	96	58	81
6	0,001	95	58	85
7	0,001	96	59	85
8	0,001	97	60	84
9 (C)	6.5	7	0,2	85

(C) indique un exemple comparatif, non conforme à l'invention.

## REVENDICATIONS

1 - Catalyseur d'hydrofluoration à base d'oxyde de chrome, pauvre en sels d'ammonium.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, contenant moins de 1 % en poids de sels d'ammonium exprimé sous la forme de  $\text{NH}_4^+$  par rapport à la teneur en chrome du catalyseur, exprimée sous la forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

3 - Catalyseur selon la revendication 2 dans laquelle la teneur en sels d'ammonium est inférieure ou égale à 0,2 % en poids de sels d'ammonium.

4 - Procédé d'hydrofluoration d'un hydrocarbure halogéné par réaction avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 2 à 3.

5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'hydrocarbure halogéné est un alcane aliphatique répondant à la formule générale  $\text{C}_w\text{H}_x\text{X}_y\text{F}_z$  (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w+1)$ , y est un nombre entier compris entre 1 et  $(2w+1)$ , z est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w+1)$ , la somme  $(x+y+z)$  a la valeur  $(2w+2)$  et X représente du chlore ou du brome.

6 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'hydrocarbure halogéné est un alcène aliphatique répondant à la formule générale  $\text{C}_w\text{H}_x\text{X}_y\text{F}_z$  (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w-1)$ , y est un nombre entier compris entre 1 et  $(2w-1)$ , z est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w-1)$ , la somme  $(x+y+z)$  a la valeur  $2w$  et X représente du chlore ou du brome.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 dans lequel la réaction de l'hydrocarbure halogéné avec le fluorure d'hydrogène se déroule en phase gazeuse.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du pentafluoroéthane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et un composé choisi parmi le perchloroéthylène, le fluorotétrachloroéthane, le difluorotrichloroéthane, le trifluorodichloroéthane et



le chlorotétrafluoroéthane.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du difluorométhane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et le dichlorométhane.

- 5        10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et un composé choisi parmi le trichloroéthylène et le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane..

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/07782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J23/26 C07C17/20 C07C17/21 C07C19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 657 409 A (ATOCHEM ELF SA) 14 June 1995 (1995-06-14) abstract *catalyseur 7* page 3, line 30 - line 37; claims 1-10 ---	1-10
X	EP 0 554 165 A (ATOCHEM ELF SA) 4 August 1993 (1993-08-04) abstract *examples 1-3 (composition chimique)* ---	1-5,7,10
X	EP 0 776 878 A (AUSIMONT SPA) 4 June 1997 (1997-06-04) example 1 --- -/--	1-5,7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07782

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 475 167 A (NAPPA MARIO J ET AL)  12 December 1995 (1995-12-12)  abstract  column 2, line 45 - line 55  -----</p>	1-5,7,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07782

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0657409	A	14-06-1995	FR 2713634 A	16-06-1995
			AU 682225 B	25-09-1997
			AU 8033994 A	15-06-1995
			CA 2136939 A	10-06-1995
			CN 1107754 A	06-09-1995
			JP 7215898 A	15-08-1995
EP 0554165	A	04-08-1993	FR 2686875 A	06-08-1993
			AU 653461 B	29-09-1994
			AU 3213593 A	05-08-1993
			CA 2088460 A,C	31-07-1993
			CN 1077945 A,B	03-11-1993
			DE 69300920 D	18-01-1996
			DE 69300920 T	18-07-1996
			ES 2081184 T	16-02-1996
			GR 3019015 T	31-05-1996
			JP 2078411 C	09-08-1996
			JP 5255148 A	05-10-1993
			JP 7106997 B	15-11-1995
			KR 9601697 B	03-02-1996
			US 5600039 A	04-02-1997
EP 0776878	A	04-06-1997	IT MI952484 A	28-05-1997
			AU 7401396 A	05-06-1997
			BR 9605724 A	25-08-1998
			CA 2191498 A	29-05-1997
			CN 1159439 A	17-09-1997
			HR 960557 A	28-02-1998
			JP 9169672 A	30-06-1997
			PL 317221 A	09-06-1997
			US 5841006 A	24-11-1998
US 5475167	A	12-12-1995	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Internationale No

PCT/EP 99/07782

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J23/26 C07C17/20 C07C17/21 C07C19/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 657 409 A (ATOCHEM ELF SA) 14 juin 1995 (1995-06-14) abrégé *catalyseur 7* page 3, ligne 30 - ligne 37; revendications 1-10 ---	1-10
X	EP 0 554 165 A (ATOCHEM ELF SA) 4 août 1993 (1993-08-04) abrégé *exemples 1-3 (composition chimique)* ---	1-5, 7, 10
X	EP 0 776 878 A (AUSIMONT SPA) 4 juin 1997 (1997-06-04) exemple 1 ---	1-5, 7, 8
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/EP 99/07782

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 5 475 167 A (NAPPA MARIO J ET AL)  12 décembre 1995 (1995-12-12)  abrégé  colonne 2, ligne 45 - ligne 55  -----</p>	1-5,7,8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/EP 99/07782

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0657409 A	14-06-1995	FR 2713634 A	16-06-1995
		AU 682225 B	25-09-1997
		AU 8033994 A	15-06-1995
		CA 2136939 A	10-06-1995
		CN 1107754 A	06-09-1995
		JP 7215898 A	15-08-1995
EP 0554165 A	04-08-1993	FR 2686875 A	06-08-1993
		AU 653461 B	29-09-1994
		AU 3213593 A	05-08-1993
		CA 2088460 A,C	31-07-1993
		CN 1077945 A,B	03-11-1993
		DE 69300920 D	18-01-1996
		DE 69300920 T	18-07-1996
		ES 2081184 T	16-02-1996
		GR 3019015 T	31-05-1996
		JP 2078411 C	09-08-1996
		JP 5255148 A	05-10-1993
		JP 7106997 B	15-11-1995
		KR 9601697 B	03-02-1996
		US 5600039 A	04-02-1997
EP 0776878 A	04-06-1997	IT MI952484 A	28-05-1997
		AU 7401396 A	05-06-1997
		BR 9605724 A	25-08-1998
		CA 2191498 A	29-05-1997
		CN 1159439 A	17-09-1997
		HR 960557 A	28-02-1998
		JP 9169672 A	30-06-1997
		PL 317221 A	09-06-1997
		US 5841006 A	24-11-1998
US 5475167 A	12-12-1995	AUCUN	

## RECEIVING OFFICE REQUEST FORM

S-98/24 (4) pages

1/4

## REQUETE PCT

S 98/24

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.10.1999 11:06:07 AM

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	PCT/EP 99 / 07782
0-2	Date du dépôt international	11 OCT 1999, (11.10.1999)
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec la version:	PCT-EASY Version 2.84 (mis à jour 01.06.1999)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Office européen des brevets (OEB) (RO/EP)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	S 98/24
I	Titre de l'invention	CATALYSEURS ET PROCEDE D'HYDROFLUORATION
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
II-4	Nom	SOLVAY (Société Anonyme)
II-5	Adresse:	Rue du Prince Albert, 33 B-1050 BRUXELLES Belgique
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	BE
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE
II-8	No. de téléphone	02/509.61.11
II-9	No de télécopieur:	02/509.66.17
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant et inventeur
III-1-2	Déposant pour	US seulement
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	WILMET, Vincent
III-1-5	Adresse:	Rue Cour Boisacq, 81 B-1301 WAVRE Belgique
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	BE
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE



## REQUETE PCT

S 98/24

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.10.1999 11:06:07 AM

III-2	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-2-1	Cette personne est :	US seulement
III-2-2	Déposant pour	LEJEUNE, Georges
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	Boulevard Edmond Machtens, 71 - BTE 16
III-2-5	Adresse:	B-1080 BRUXELLES
		Belgique
III-2-6	Nationalité (nom de l'Etat)	BE
III-2-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE
IV-1	Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance. La personne nommée ci-dessous est/ a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	JACQUES, Philippe, et al
IV-1-2	Adresse:	SOLVAY (Société Anonyme) Département de la Propriété Industrielle Rue de Ransbeek, 310 B-1120 BRUXELLES Belgique
IV-1-3	No. de téléphone	(02) 264.22.11
IV-1-4	No de télécopieur:	(02) 264.29.55
IV-2	Mandataire(s) supplémentaire(s)	Mandataires supplémentaires ayant la même adresse que le mandataire nommé en premier
IV-2-1	Nom(s)	ANTHOINE, Paul; DECAMPS, Alain; DUFRASNE, Eugène; EISCHEN, Roland; VANDE GUCHT, Anne; SOLVAY (Société Anonyme)
V	Désignation d'Etats	<u>LE REPUBLIQUE UNIE DE TANZANIE</u>
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AP: GH GM KE LS MW SD SL SZ UG ZW et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasiatique et du PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT

\* Role

## REQUETE PCT

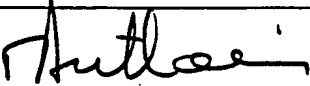
Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.10.1999 11:06:07 AM

V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW	
V-3	Brevet national (Etats devenus parties au PCT après la diffusion de la présente version du logiciel EASY)	DM TZ MA	
V-5	<b>Déclaration concernant les désignations de précaution</b> Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.		
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT	
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure		
VI-1-1	Date du dépôt	12 octobre 1998 (12.10.1998)	
VI-1-2	Numéro	09800732	
VI-1-3	Pays	BE	
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche		
VII-2-1	Date	12 octobre 1998 (12.10.1998)	
VII-2-2	Numéro	BO 7191	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP	
VIII	Bordereau	Nombre de feuilles	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-1	Requête	4	-
VIII-2	Description	8	-
VIII-3	Revendications	2	-
VIII-4	Abrégé	1	s_9824.txt
VIII-5	Dessins	0	-
VIII-7	TOTAL	15	

## REQUETE PCT

S 98/24

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.10.1999 11:06:07 AM

	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-8	Feuille de calcul des taxes	✓	-
VIII-9	Pouvoir distinct signé	✓	-
VIII-10	Copie du pouvoir général	référence n° 39542	-
VIII-12	Document(s) de priorité	Elément(s) VI-1	-
VIII-16	Disquette PCT-EASY	-	disquette
VIII-18	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé		
VIII-19	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
IX-1	Signature du déposant ou du mandataire		
IX-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	ANTHOINE, Paul	

## RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	11 OCT 1999	(11.10.1999)
10-2	Dessins:		
10-2-1	<del>Reçus</del>		
10-2-2	non reçus	11 OCT 1999	11.10.1999
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:		
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT		
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP	
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche		

## RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

09/807285

JCO c'd PCT/PTO 11 APR 2001

HYDROFLUORINATION  
CATALYST  
AND  
PROCESS

Vincent Wilmet

-and-

Georges LeJeune

ENGLISH TRANSLATION  
OF  
INTERNATIONAL APPLICATION

PCT/EP99/07782 ..... IFD: 10/11/99

S-98/24 ..... (5129\*47)

"Express Mail" mailing label

number EE617838364

Date of Deposit

-April 11, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Assess" service under 37CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to Box  
PCT, Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing

paper or fee)

Carrie A. McPherson  
(Signature of person mailing paper or fee)

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED  
AUG 8 2001  
TC 170009/807285  
Translation  
5020

Applicant's or agent's file reference S 98/24	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07782	International filing date (day/month/year) 11 October 1999 (11.10.99)	Priority date (day/month/year) 12 October 1998 (12.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/26, C07C 17/20, 17/21, 19/08		
Applicant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 May 2000 (09.05.00)	Date of completion of this report 28 December 2000 (28.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07782

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-8 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1-10 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 04 December 2000 (04.12.2000)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07782

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

1. The subject matter of Claims 1 and 4 does not meet the requirements of PCT Article 33(2) for the following reasons:

D1 (EP-A-0 657 409) describes a hydrofluorination catalyst containing chromium oxide prepared from chromic anhydride (see D1: catalyst 7, page 5). The catalyst of D1 is thus prepared without making use of a compound that contains ammonium ions; its content in ammonium salts is thus automatically lower than 0.2% in weight. The applicant's attention is drawn to the fact that the expression "poor in ammonium salts" found in Claim 1 cannot be regarded as a technical feature of a substance intended to characterize the catalyst. The claimed substance is a catalyst **whose ammonium salts content is lower than or equal to 0.2% in weight**. This is anticipated by D1; the manner in which said content is obtained corresponds to a technical feature of a method which cannot be used to characterize the claimed catalyst.

Therefore, the subject matter of Claim 1 and in turn, of Claim 4, is not novel.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 99/07782

2. The additional technical features contained in dependent Claims 2, 3 and 5-10 are also known from D1 (see D1: page 3, lines 30-38). Therefore, the subject matter of said claims does not satisfy the criterion for novelty stipulated in PCT Article 33(2) either.



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 98/24	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP99/07782	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11/10/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 12/10/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J23/26		
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et.al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 2 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 09/05/2000	Date d'achèvement du présent rapport 28.12.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Thomasson, P N° de téléphone +49 89 2399 8339 

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP99/07782

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

### Description, pages:

1-8                      version initiale

### Revendications, N°:

1-10                      reçue(s) avec télécopie du      04/12/2000

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
  - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
  - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,            feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP99/07782

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-10
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**Concernant le point V****Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. L'objet des revendications 1 et 4 ne remplit pas les conditions de l'article 33(2) PCT pour les raisons suivantes:

D1 (EP-A-0 657 409) décrit un catalyseur d'hydrofluoration à base d'oxyde de chrome préparé à partir d'anhydride chromique (voir D1: catalyseur 7, page 5). Le catalyseur selon D1 est ainsi préparé sans mettre en oeuvre de composé renfermant des ions ammoniums; sa teneur en sels d'ammonium est donc automatiquement inférieure à 0,2 % en poids. L'attention du demandeur est attirée sur le fait que l'expression "appauvri en sel d'ammonium" indiquée dans la revendication 1 ne peut être considérée comme étant une caractéristique technique de produit servant à caractériser le catalyseur. Le produit revendiqué est un catalyseur **possédant une teneur en sels d'ammonium inférieure ou égale à 0,2 % en poids**, ce qui est anticipé par D1; la manière dont cette teneur a été obtenue correspond à une caractéristique technique de procédé ne permettant pas de caractériser le catalyseur revendiqué.

Ainsi l'objet de la revendication 1, et par conséquent celui de la revendication 4, ne sont pas nouveaux.

2. Les caractéristiques techniques additionnelles contenues dans les revendications dépendantes 2, 3 et 5-10 sont également connues de D1 (voir D1: page 3, lignes 30-38), l'objet des dites revendications ne remplit ainsi pas non plus le critère de nouveauté de l'article 33(2) PCT.

REVENDICATIONS

- 1 - Catalyseur d'hydrofluoration à base d'oxyde de chrome appauvri en sel d'ammonium, présentant une teneur en sels d'ammonium inférieure ou égale à 0,2 % en poids, exprimés sous la forme de  $\text{NH}_4^+$  par rapport à la teneur en chrome du catalyseur, exprimée sous la forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 2 - Catalyseur selon la revendication 1 dans laquelle la teneur en sels d'ammonium est inférieure ou égale à 0,1 % en poids de sels d'ammonium.
- 3 - Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, contenant en outre d'autres métaux ou des sels d'autres métaux et leurs mélanges à titre de co-catalyseur.
- 4 - Procédé d'hydrofluoration d'un hydrocarbure halogéné par réaction avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
- 5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'hydrocarbure halogéné est un alcane aliphatique répondant à la formule générale  $\text{C}_w\text{H}_x\text{X}_y\text{F}_z$  (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w+1)$ , y est un nombre entier compris entre 1 et  $(2w+1)$ , z est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w+1)$ , la somme  $(x+y+z)$  a la valeur  $(2w+2)$  et X représente du chlore ou du brome.
- 6 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'hydrocarbure halogéné est un alcène aliphatique répondant à la formule générale  $\text{C}_w\text{H}_x\text{X}_y\text{F}_z$  (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w-1)$ , y est un nombre entier compris entre 1 et  $(2w-1)$ , z est un nombre entier compris entre 0 et  $(2w-1)$ , la somme  $(x+y+z)$  a la valeur  $2w$  et X représente du chlore ou du brome.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 dans lequel la réaction de l'hydrocarbure halogéné avec le fluorure d'hydrogène se déroule en phase gazeuse.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du pentafluoroéthane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et un composé choisi parmi le perchloroéthylène, le fluorotétrachloroéthane,

- 10 -

le difluorotrichloroéthane, le trifluorodichloroéthane et le chlorotétrafluoroéthane.

5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du difluorométhane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et le dichlorométhane.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 pour la synthèse du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par réaction entre le fluorure d'hydrogène et un composé choisi parmi le trichloroéthylène et le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane..

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>S 98/24</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/EP 99/ 07782</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>11/10/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>12/10/1998</b>
Déposant  <b>SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et.al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

#### 4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

#### 5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

#### 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

P 99/07782

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J23/26 C07C17/20 C07C17/21 C07C19/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 657 409 A (ATOCHEM ELF SA) 14 juin 1995 (1995-06-14) abrégé *catalyseur 7* page 3, ligne 30 - ligne 37; revendications 1-10	1-10
X	EP 0 554 165 A (ATOCHEM ELF SA) 4 août 1993 (1993-08-04) abrégé *exemples 1-3 (composition chimique)*	1-5,7,10
X	EP 0 776 878 A (AUSIMONT SPA) 4 juin 1997 (1997-06-04) exemple 1	1-5,7,8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

P 99/07782

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 5 475 167 A (NAPPA MARIO J ET AL)  12 décembre 1995 (1995-12-12)  abrégé  colonne 2, ligne 45 - ligne 55  -----</p>	1-5,7,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07782

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0657409	A	14-06-1995	FR 2713634 A	16-06-1995
			AU 682225 B	25-09-1997
			AU 8033994 A	15-06-1995
			CA 2136939 A	10-06-1995
			CN 1107754 A	06-09-1995
			JP 7215898 A	15-08-1995
<hr/>				
EP 0554165	A	04-08-1993	FR 2686875 A	06-08-1993
			AU 653461 B	29-09-1994
			AU 3213593 A	05-08-1993
			CA 2088460 A,C	31-07-1993
			CN 1077945 A,B	03-11-1993
			DE 69300920 D	18-01-1996
			DE 69300920 T	18-07-1996
			ES 2081184 T	16-02-1996
			GR 3019015 T	31-05-1996
			JP 2078411 C	09-08-1996
			JP 5255148 A	05-10-1993
			JP 7106997 B	15-11-1995
			KR 9601697 B	03-02-1996
			US 5600039 A	04-02-1997
<hr/>				
EP 0776878	A	04-06-1997	IT MI952484 A	28-05-1997
			AU 7401396 A	05-06-1997
			BR 9605724 A	25-08-1998
			CA 2191498 A	29-05-1997
			CN 1159439 A	17-09-1997
			HR 960557 A	28-02-1998
			JP 9169672 A	30-06-1997
			PL 317221 A	09-06-1997
			US 5841006 A	24-11-1998
<hr/>				
US 5475167	A	12-12-1995	NONE	
<hr/>				